

(51)

Int. Cl.:

C 05 f, 11/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND  
DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 16 d, 11/02

(10)

# Offenlegungsschrift 2 247 938

(11)

Aktenzeichen: P 22 47 938.5

(21)

Anmeldetag: 29. September 1972

(22)

Offenlegungstag: 11. April 1974

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffdüngemitteln

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Chemische Fabrik Kalk GmbH, 5000 Köln

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Grams, Gerhard, Dr., 5060 Kleineichen

DIPL.-CHEM. JOACHIM DRESSLER PATENTANWALT

SKOKK NY INOK KTHAK K XHAD EHSOK K DOKSOK ASKE X

5202 Henne Sieg 1, Allner, Zum Weinorten 11

2247938

26. 9. 1972  
Th/ra; CFK 397

Chemische Fabrik Kalk GmbH, 5 Köln 91, Kalker Hauptstr. 22

## Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffdüngemitteln

Es ist bereits bekannt, Humus enthaltende Substanzen durch Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in stickstoffhaltige Produkte umzuwandeln, die als Düngemittel eingesetzt werden können. Hierzu sind eine ganze Reihe von Verfahren entwickelt worden, die die Stickstoffanlagerung an natürlich vorkommende Humus enthaltende Substanzen, wie Torf oder Braunkohle, oder an ligninhaltige Abfallstoffe, wie Sägemehl oder Sulfitablauge, zum Ziel haben. Nach den meisten dieser Verfahren wird die als Ausgangsmaterial eingesetzte Humus oder Lignin enthaltende Substanz bei bis zu 300 °C erhöhter Temperatur unter einem Überdruck bis zu 40 atü mit Luft und Ammoniak behandelt. Hierbei entstehen offenbar durch Oxidation der Humus- oder Lignin-Bestandteile Verbindungen, die Ammoniak zu binden vermögen. Auf diese Weise können in

2247938

Reaktionszeiten bis zu 12 Stunden Stickstoffmengen bis etwa 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Trockensubstanz, gebunden werden.

Abgesehen davon, daß die Menge des angelagerten Stickstoffs mit der Reaktionsdauer wächst, ist weiterhin festgestellt worden, daß auch der Wassergehalt des Reaktionsgemisches die Stickstoffaufnahme beeinflußt. So entstehen bei der nach bekannten Verfahren durchgeföhrten oxidierenden Ammonisierung von Torf mit 60 Gewichtsprozent Wassergehalt oder von Rohbraunkohle mit 50 bis 60 Gewichtsprozent Wassergehalt stickstoffärmere, dichte Produkte, während bei der Trockenbehandlung stickstoffreichere, voluminöse Produkte gebildet werden. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde bereits empfohlen, die Behandlung mit dem Luft-Ammoniak-Gemisch zunächst an dem wasserhaltigen Ausgangsmaterial durchzuführen und dann eine Trockenbehandlung anzuschließen. Nach einer Variante dieses Verfahrens wird das Ausgangsmaterial mit einem Wassergehalt von 60 bis 70 Gewichtsprozent im Druckgefäß bei etwa 130 °C und 5 bis 25 atü mit Luft und Ammoniak behandelt und dabei durch Ablassen von Dampf der Wassergehalt des Reaktionsgemisches allmählich auf unter 30 Gewichtsprozent gesenkt.

Die bisher bekannten Verfahren dieser Art haben jedoch den Nachteil, daß zur Herstellung von Endprodukten mit einem Stickstoffgehalt von über 15 Gewichtsprozent relativ lange Reaktionszeiten oder entsprechend hohe Drucke erforderlich sind. Daher wurde auch bereits versucht, die Reaktionszeit dadurch abzukürzen, daß den Ausgangsmaterialien vor der Druckbehandlung mit Luft und Ammoniak basische Verbindungen, wie Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide oder -carbonate, zugesetzt werden.

Schließlich ist noch ein Verfahren bekannt, nach dem Torf oder Braunkohle in wässriger Suspension einer Temperatur von 120 bis 150 °C und erhöhtem Druck mit einem gasförmigen Gemisch aus Luft, Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt wird, wobei der Partialdruck des Kohlendioxids bis zu 5 atü beträgt. Jedoch sind auch hierbei Reaktionszeiten von 6 bis 12 Stunden erforderlich.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß weder ein Zusatz von basischen Verbindungen noch von Kohlendioxid erforderlich ist, um bei einer oxidierenden Ammonisierung von Torf oder Braunkohle Stickstoffmengen von mehr als 15 Gewichtsprozent an das Ausgangsmaterial anzulagern.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffdüngemitteln mit mehr als 15 Gewichtsprozent Stickstoff in der Trockensubstanz durch oxidierende und ammonisierende Behandlung von organischen Substanzen, insbesondere von Humus und/oder Lignin enthaltenden Substanzen pflanzlichen Ursprungs, in wässriger Suspension bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck gefunden. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die organischen Substanzen in einer wässrigen Suspension, die 95 bis 70 Gewichtsprozent Wasser enthält, mit Ammoniak versetzt, in einem Druckgefäß auf die Umsetzungs temperatur erhitzt und dann durch Einpressen von reinem Sauerstoff auf den Umsetzungsdruck gebracht werden, wo bei dieser Druck durch weiteres Einpressen von reinem Sauerstoff so lange aufrechterhalten wird, bis keine Sauerstoffaufnahme mehr erfolgt, wonach in bekannter Weise durch Entspannen, Eindampfen und Trocknen das Endprodukt gewonnen wird.

2247938

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können organische Substanzen, insbesondere fossile Substanzen pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise Torf und Rohbraunkohle, eingesetzt werden, die Humusstoffe oder Humusbildner enthalten. Ebenso geeignet sind aber auch vorwiegend Lignin enthaltende Substanzen, wie beispielsweise Holzmehl oder dgl. Die als Ausgangsmaterial einzusetzende organische Substanz wird zunächst mit soviel Wasser angeschlämmt, daß eine Suspension mit 95 bis 70 Gewichtsprozent Wasser entsteht. In diese Suspension wird dann die erforderliche Menge an Ammoniak eingebracht, die mindestens der Ammoniakmenge gleich ist, welche unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen von der eingesetzten Menge an organischer Substanz gebunden werden kann. Diese Ammoniakmenge beträgt im allgemeinen von 0,17 bis 0,7 Gewichtsteile pro Gewichtsteil an trockner organischer Substanz. Dabei kann das Ammoniak, vor oder nach der Überführung der wässrigen Suspension in das Druckgefäß, in gasförmigem oder flüssigem Zustand in die Suspension eingeleitet werden. Es ist aber auch möglich, das Ammoniak der wässrigen Suspension in Form von Ammoniakwasser zuzusetzen oder die organische Substanz gleich in Ammoniakwasser zu suspendieren. In jedem Fall sind die beanspruchten Wasser- und Ammoniakgehalte des Reaktionsgemisches einzuhalten.

Das in dem Druckgefäß befindliche Gemisch wird dann auf die Umsetzungstemperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 140 °C, erhitzt und anschließend in den Gasraum des Druckgefäßes soviel reiner Sauerstoff eingepreßt, daß der Druck bis auf 50 atü, vorzugsweise 10 bis 15 atü, steigt. Es ist auch möglich, zuerst die Suspension auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen und dann Ammoniak und Sauerstoff unter Druck einzuleiten.

Während der nunmehr einsetzenden Reaktion ist der gewählte Reaktionsdruck aufrechtzuerhalten. Dazu wird in dem Maße, wie bei der Umsetzung Sauerstoff verbraucht wird, neuer Sauerstoff in den Gasraum des Druckgefäßes eingepreßt. Um die Reaktionszeit abzukürzen und eine möglichst große Berührungsfläche zwischen der Suspension und der sauerstoffhaltigen Atmosphäre in dem Gasraum des Druckgefäßes zu schaffen, wird das Reaktionsgemisch, beispielsweise durch ein Rührwerk oder durch eine Umpumpvorrichtung, in dauernder und möglichst lebhafter Bewegung gehalten.

Während zu Beginn der Umsetzung eine merkliche Sauerstoffaufnahme erfolgt, wird diese mit fortschreitender Umsetzung zunehmend geringer und sinkt schließlich nach Ablauf von etwa 2 bis 4 Stunden, je nach Größe des Ansatzes, auf Null ab. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch aus dem Druckgefäß abgezogen, entspannt und durch Eindampfen die größte Menge an Wasser daraus entfernt. Die eingedickte Suspension kann dann in bekannter Weise, etwa durch Sprühtrocknung oder mit Hilfe von Trommel- oder Walzentrocknern, zum völlig trocknen Endprodukt verarbeitet werden. Dieses Endprodukt enthält etwa 15 bis 20 Gewichtsprozent Stickstoff, der zu etwa 1/4 bis 1/3 anorganisch (mit MgO abspaltbar) und im Übrigen organisch gebunden ist.

Das Verfahren der Erfindung führt in einem einzigen Verfahrensgang im wässrigen Medium und ohne Zusätze, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen oder Kohlendioxid, die die Stickstoffanlagerung fördern sollen, direkt und in verhältnismäßig kurzen Reaktionszeiten zu einem Endprodukt, dessen Stickstoffgehalt über 15 Gewichtsprozent liegt.

Das erfindungsgemäß hergestellte Endprodukt kann als Stickstoff enthaltender Einzeldünger oder als stickstoffhaltige Komponente in Mehrnährstoffdüngemitteln mit besonderem Vorteil verwendet werden. Der in diesem Endprodukt enthaltene ionogen gebundene Stickstoff ist ohne weiteres pflanzenverfügbar. Der Rest des Stickstoffs wird erst im Verlauf einer längeren Zeit pflanzenverfügbar. Durch die Bindung dieses nicht ionogenen Stickstoffs an einen organischen Rest kann dieser Stickstoff nicht vorzeitig aus dem Boden ausgewaschen werden. Das erfindungsgemäß hergestellte Endprodukt kann demnach als Stickstoffdüngemittel eingesetzt werden, das neben einer Sofortwirkung auch eine Langzeitwirkung besitzt.

Ein Beispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

#### B e i s p i e l

1.470 kg Rohbraunkohle mit 1.026 kg Trockensubstanz werden mit 3.000 kg Wasser angeschlämmt und in ein Druckgefäß mit  $10 \text{ m}^3$  Rauminhalt gepumpt. In die Aufschlämmung werden 550 kg Ammoniak eingeleitet und das Gemisch auf eine Temperatur von 125 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Umsetzungstemperatur wird durch Einpressen von Sauerstoff der Druck in dem Reaktionsgefäß auf 12 atü gesteigert und der Inhalt des Reaktionsgefäßes laufend umgepumpt. Der Sauerstoff wird dabei in dem Maß, wie er von dem Reaktionsgemisch aufgenommen wird, ergänzt, so daß in dem Reaktionsgefäß der Druck auf 12 atü gehalten wird. Nach 3 Stunden ist die Sauerstoffaufnahme praktisch beendet. Das Reaktionsgemisch wird aus dem Druckgefäß abgezogen, entspannt und die Maische anschließend auf einem Walzentrockner zu einem Festprodukt getrocknet. Es fällt ein Endprodukt mit 17,5 Gewichtsprozent Stickstoff an, von dem 25 % ionogen und 75 % organisch gebunden sind. Dieses Endprodukt ist als N-Düngemittel geeignet.

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffdüngemitteln mit mehr als 15 Gewichtsprozent Stickstoff in der Trockensubstanz durch oxidierende und ammonisierende Behandlung von organischen Substanzen, insbesondere von Humus und/ oder Lignin enthaltenden Substanzen pflanzlichen Ursprungs, in wässriger Suspension bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Substanzen in einer wässrigen Suspension, die 95 bis 70 Gewichtsprozent Wasser enthält, mit Ammoniak versetzt, in einem Druckgefäß auf die Umsetzungstemperatur erhitzt und dann durch Einpressen von reinem Sauerstoff auf den Umsetzungsdruck gebracht werden, wobei dieser Druck durch weiteres Einpressen von reinem Sauerstoff so lange aufrechterhalten wird, bis keine Sauerstoffaufnahme mehr erfolgt, wonach in bekannter Weise durch Entspannen, Eindampfen und Trocknen das Endprodukt gewonnen wird.

2247938

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Gewichtsteil an trocknen organischen Substanzen 0,17 bis 0,7 Gewichtsteile Ammoniak der wäßrigen Suspension zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 200 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Drucken bis zu 50 atü durchgeführt wird.

